

# シリコン清浄表面の初期酸化カインेटィクスに関する研究

著者	富樫 秀晃
号	52
学位授与番号	3875
URL	<a href="http://hdl.handle.net/10097/37591">http://hdl.handle.net/10097/37591</a>

とがし ひであき

氏 名 富 樫 秀 晃

授 与 学 位 博士 (工学)

学位授与年月日 平成19年9月12日

学位授与の根拠法規 学位規則第4条第1項

研究科, 専攻の名称 東北大学大学院工学研究科 (博士課程) 電子工学専攻

学 位 論 文 題 目 シリコン清浄表面の初期酸化カインेटイクスに関する研究

指 導 教 員 東北大学教授 末光 眞希

論文審査委員 主査 東北大学教授 末光 眞希 東北大学教授 室田 淳一

東北大学教授 須川 成利

## 論文内容要旨

### 1. 研究の背景

MOSFET テクノロジーではゲート絶縁膜が非常に重要な役割を担っている。デバイスサイズの極微細化に伴い、2006年現在、ゲート酸化膜は約 1.5 nm まで極薄化している。ゲート酸化膜の極薄化に伴ってリーク電流が増大するため、ゲート極薄酸化膜の一層の品質向上は今日きわめて重要な課題である。また最近では、 $\text{HfO}_2$  系 high-k 材料によるリーク電流低減が注目を集めているが、その場合でも high-k 材料と Si 基板の界面に発生する欠陥や、界面凹凸、原子拡散などを許容範囲に抑えるため、その界面に 1 nm 以下の極薄酸化膜を設ける必要がある。従って、現在デバイス作製に用いられている Si(100)面における初期酸化過程の解明と制御は、ますます重要度を高めている。このことは、近年、次世代 CMOS デバイスの動作活性面として注目を集める Si(110)面でも同様である。そこで本研究では、Si(100)面および Si(110)面の初期酸化過程を理論的、実験的に詳細に調査した。

### 2. Si(100)面初期酸化過程の時間発展 —カインेटィックモンテカルロ計算と表面モフォロジー

年々重要度が増す 1 nm 前後の極薄酸化膜の品質は、1 ML 以下の初期酸化過程に大きく依存するため、1 ML 以下の酸化過程の理解は極薄酸化膜の高品質化にとり、きわめて重要である。このような背景の中、Suemitsu ら<sup>1)</sup>は 0~1 ML の極薄酸化膜形成における種々の成長様式を広範囲に説明する現象論として自己触媒反応 (Autocatalytic Reaction: ACR) モデルを提案した (図 1)。しかし ACR モデルの微視的基礎はこれまで不明で、さらに成長様式とモフォロジーとの関係も未だ不明であった。この点を解決すれば、Si(100)面極薄酸化膜形成過程の理解が進むとともに、同モデルを他の薄膜成長系に応用できる道が開けると考えられる。

そこで本研究では Si(100)初期酸化過程を再現するカインेटィックモンテカルロ (kinetic Monte-Carlo: KMC) シミュレータを作成し、同過程の再現と観察を行った。まず、Si(100)-2×1 極薄酸化膜形成過程を記述する KMC シミュレータを作成し、Si(100)-2×1 極薄酸化膜形成過程に関して極端紫外光電子分光 (ultra violet photoelectron spectroscopy: UPS 実験) を用いて得られた酸化物時間発展観察を再現

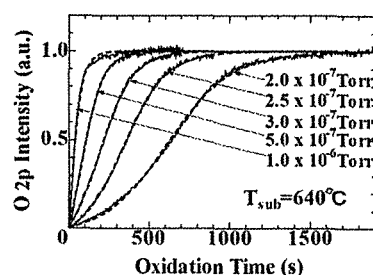


図1 Si(100)酸化 uptake 曲線 (実線) と ACR モデル (点線)。

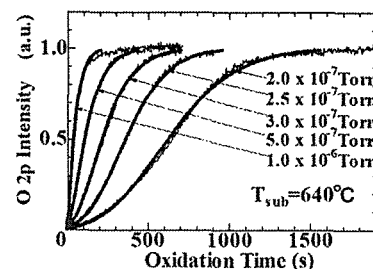


図2 Si(100)酸化 uptake 曲線 (細線) と KMC 計算結果 (太線)。

できる KMC パラメータを抽出するアルゴリズムの構築に成功した。この KMC シミュレーションと UPS 実験結果は定量的に一致し (図 2), KMC 計算を用いて酸化過程におけるモフォロジーの議論が可能になった。次に, KMC 計算から得られたモフォロジーを観察し, ACR モデルの成功は, 同モデルがアイランドの核形成・成長・合体という主要な表面素過程を有効的に含むためであることを明らかにした。

以上, 本章では, マクロな測定手段である UPS 実験で得られた酸化時間発展から 0~1 ML に至る広い範囲の表面モフォロジーの情報 (マイクロ情報) を得る方法論 (ACR-KMC 法) を確立した (図 3)。同法は Si(100)-2×1 極薄酸化過程だけでなく他の薄膜成長系にも適用できると考えられ, その工学的意味は少なくないと考えられる。

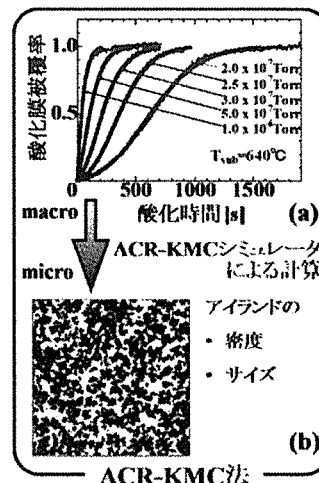


図 3 ACR-KMC 法概念図。

### 3. 走査トンネル顕微鏡による Si(100)-2×1 初期酸化過程の観察

Si(100)-2×1 表面への酸素吸着過程については, その工業的重要性から多くの研究が行われてきた。しかし吸着した酸素がその後どのような微視的過程を経て表面全体を覆うかという点については, ほとんど理解されていなかった。0~1 ML の範囲における酸化過程は, その後の酸化過程に大きな影響を与えると考えられ, 工業的に非常に重要である。一方, 本研究の第一章では, 0~1 ML における Si(100)-2×1 極薄酸化膜堆積過程を統一的かつ定量的に説明する ACR-KMC 法を構築し, ACR モデルの微視的基礎を明らかにした。その結果, 同表面では酸化物核の 2 次元成長が生じていることが強く示唆されたが, これまでの Si(100)-2×1 極薄酸化膜堆積過程の走査トンネル顕微鏡 (scanning tunneling microscopy: STM) 観察では, 1 次元酸化物アイランドについての報告<sup>2)</sup>はあるものの, 2 次元アイランド成長に関する報告は無く, アイランドの発展過程についてはこれまで未解明だった。

そこで本章では, Si(100)-2×1 表面における酸化物核の 2 次元成長を観察するため, STM 観察を行った (図 4)。その結果, 1 次元酸化物アイランドが, その構成原子数が 4 個以上になると 2 次元アイランド成長に転じること (図 5), そして, 酸化反応の自己触媒的な加速が, 2 次元アイランド成長による周辺長増大が要因であることを実験的に確認した。また, この 2 次元アイランドが周囲に強い表面歪みを誘起し, これによってダイマー列の直進性が乱される現象を確認した。局所的な表面歪みは界面欠陥生成に関連することが示唆されているため, こうした表面歪みの低減には, 比較的高温・低圧条件でゆっくり歪みを緩和しながら酸化することが必要であると考えられる。さらに, Si(100)面初期酸化過程に対する基板の不純物 (ホウ素: B) 濃度の影響も調べ, 低 B 濃度基板上の酸化物 2 次元アイランドの割合が, 高 B 濃度基板上的それよりも多くなることを見出した。これは, 表面 B が誘起する歪みが, 2 次元アイランド形成を抑制するためであると考えられる。こうした初期表面の違いは, その後形成される酸化膜の品質に影響する可能性がある。

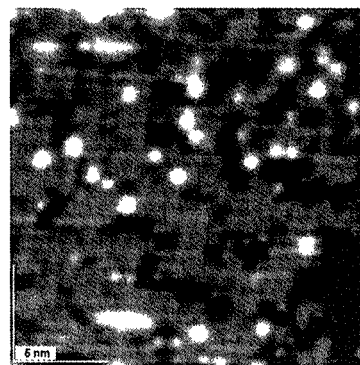


図 4 Si(100)-2×1 酸化表面の STM 像。走査範囲は 19×19 nm<sup>2</sup>。

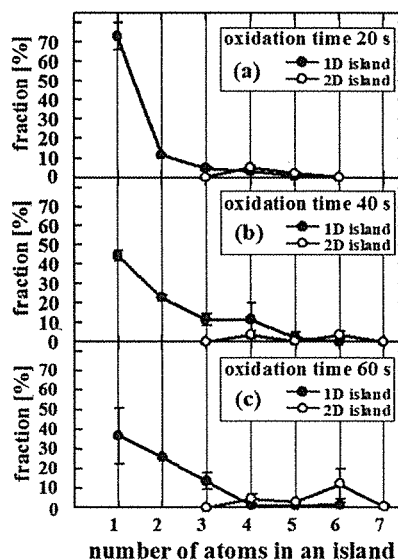


図 5 酸化物アイランド構成原子数の分布を酸化時間で比較。

#### 4. 放射光光電子分光による Si(110)-16×2 極薄酸化膜形成過程の観察

近年、半導体デバイスの超高性能化・超高密度化・超低消費電力化実現のために Si(110)面が注目を集めている。Si(110)面は、現在使用されている Si(100)面と比較して約 2 倍のホール移動度を持つため<sup>3)</sup>、Si(110)面を用いてデバイスを作製すれば、これまで CMOS デバイスの動作速度を律速していた p-MOS の動作速度が向上し、CMOS デバイス全体の高速化が期待される。また Si(110)面は高集積化と低消費電力化が期待される非プレーナ型 3 次元構造トランジスタの活性面に用いられる面方位としても注目を集めている。このように半導体デバイスの高速化、高集積化、低消費電力化の観点から注目される Si(110)面であるが、CMOS デバイス作製プロセスの根幹を担う極薄酸化膜形成過程に関する研究はこれまでほとんど行われてこなかった。

そこで本研究では Si(110)表面の極薄酸化膜形成過程を明らかにすることを目的とし、同過程を放射光光電子分光 (synchrotron radiation photoelectron spectroscopy: SR-PES) O 1s 及び Si 2p スペクトルにより観測した。その結果、Si(110)-16×2 表面では、室温酸化・高温酸化の両方で、同条件の Si(100)面酸化に比べて初期酸化速度が著しく増大する急速初期酸化現象が生じることが分かった (図 6(a), 図 7(a))。急速初期酸化は他の表面では見られない Si(110)面特有の現象である。Si(110)初期酸化表面の O 1s スペクトルは、A, B, C, D なる 4 個のサブピークに分離され (図 6(b), 図 7(b))、同表面には少なくとも 4 種の酸化状態が存在することが分かった。このうち室温酸化表面のみで見られる A ピークは、300°C、15 min のアニールによって、より安定な酸化状態である B ピークに変化する。さらに、急速初期酸化領域では室温酸化・高温酸化の両方で B ピークが優勢であることから、同現象は O 1s B ピークに対応する酸化状態に関連付けられることが分かった (図 6(c), 図 7(c))。このことから、A ピークは準安定酸化状態、B ピークは安定酸化状態であると考えられる。C, D ピークは熱的に活性化される傾向にあることから第二層酸化に関連付けられる。

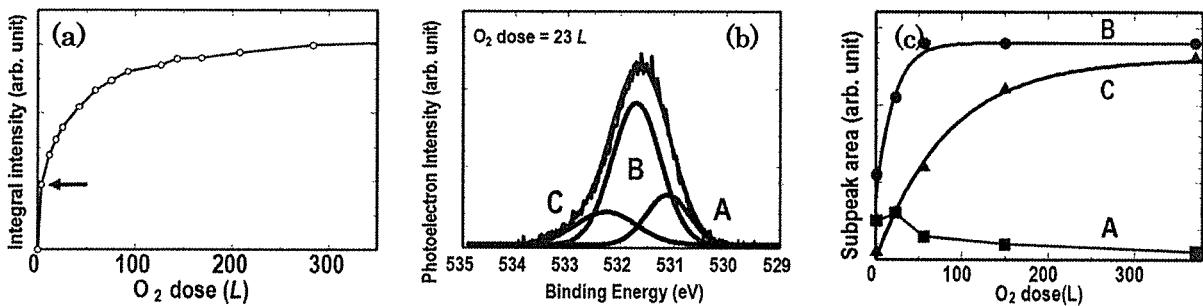


図 6 Si(110)-16×2 室温酸化表面(a) O 1s スペクトル uptake, (b) ピーク分離結果, (c) サブピーク uptake.

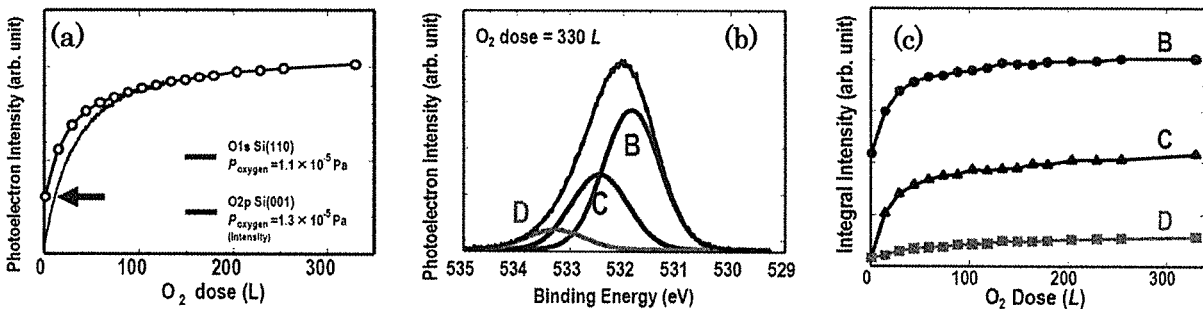


図 7 Si(110)-16×2 高温(540°C)酸化表面(a) O 1s スペクトル uptake, (b) ピーク分離結果, (c) サブピーク uptake.

#### 5. 走査トンネル顕微鏡による Si(110)-16×2 初期酸化過程の観察

前章では、Si(110)-16×2 極薄酸化膜形成過程を SR-PES で観察し、急速初期酸化現象を見出した。しかし同現象の微視的基礎は依然不明のままであった。これを解明するためには、実際に酸素が基板と反応する様子を原子レベルで観察する

必要がある。また、Si(110)-16×2 表面は、ペンタゴンペア (PP) と呼ばれるアドアトム・クラスタ構造が存在する非常にユニークな表面であるため、同表面への酸素吸着過程の解明は表面科学的にも非常に興味深い。

そこで、Si(110)-16×2 表面への酸素吸着過程を STM により詳細に観察した。その結果、まず Si(110)-16×2 室温酸化表面では、STM 占有準位像にて輝点 (Bright: B) として、また非占有準位では通常のアドアトム (Normal: N) として観察される BN サイトが主たる酸化状態であることを見出した。一方、高温酸化 (635, 660°C) 表面や、室温酸化表面のアニール時では、この BN サイトに加えて、占有準位、非占有準位両方で暗く (Dark: D) 観察される DD サイトや BD, BB サイトを見出した (図 8)。従って Si(110)-16×2 酸化表面では、少なくとも 4 種類の酸化構造が存在すると考えられる。SR-PES 測定結果 (図 9) との比較より、BN サイトは酸素 2 個以上に関連する構造、DD サイトは PP 凝集酸化構造、BD, BB サイトは、それぞれ表面アドアトムのバックボンドに酸素が 1 個、2 個挿入された構造であることが示唆された (図 10)。この中で、DD サイトは 1 次元的に配列する傾向がある。従って同初期酸化表面では異方性歪みが試料全体に生じている可能性がある。同表面へ極薄酸化膜を形成する際には、この表面歪みを制御することが重要になってくると考えられる。また、同条件で酸化した Si(110)-16×2 表面と Si(100)-2×1 表面を STM 観察し、Si(110)表面で急速初期酸化現象が生じることを STM でも確認した。すなわち、Si(110)-16×2 表面では酸化後(10 L)に 16×2 構造が消滅したが、Si(100)-2×1 酸化表面では 2×1 構造が明確に残っている。これらの知見は、同表面初期酸化過程の理解と制御へ有用な示唆を与えるものと考えられる。

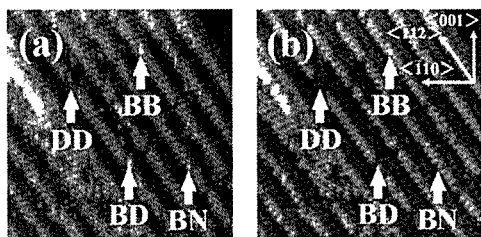


図 8 Si(110)-16×2 酸化表面の STM 像。走査範囲は 49×49 nm<sup>2</sup>。(a)占有状態像, (b)非占有状態像。

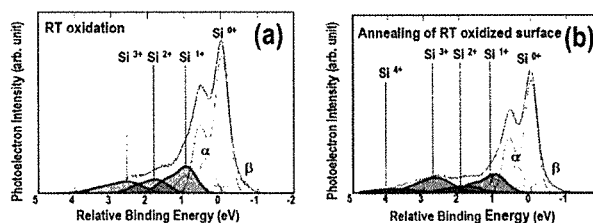


図 9 (a) Si(110)-16×2 室温酸化表面の Si 2p スペクトル, (b)アニール後表面の Si 2p スペクトル。

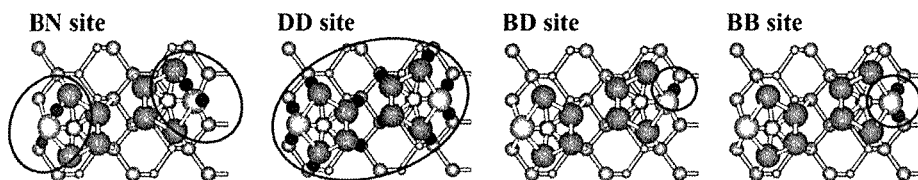


図 10 Si(110)初期酸化表面の可能な酸化構造。黒丸で表示するのが酸素原子。

## 6. 結論

本研究では、Si(100)および(110)面の初期酸化過程の理解を目指して、理論的および実験的研究を行った。その結果、Si(100)面初期酸化を再現する KMC シミュレータを開発し、自己触媒反応モデルの微視的基礎を明らかにした。また、同酸化過程では酸化物の 2 次元成長が生じることを STM 観察により明らかにした。Si(110)面初期酸化に関する研究では、他の表面では見られない急速初期酸化現象を初めて見出し、さらに、同酸化表面に存在数する酸化構造を SR-PES と STM 観察の対比により提案した。

## 参考文献

- [1] M. Suemitsu, Y. Enta, Y. Miyanishi, and N. Miyamoto: Phys. Rev. Lett. **82** (1999) 2334.
- [2] M. Udagawa, M. Niwa, and I. Sumita: Jpn. J. Appl. Phys. **32** (1993) 282.
- [3] T. Sato, Y. Takeishi, H. Hara, and Y. Okamoto: Phys. Rev. B **4** (1971) 1950.

# 論文審査結果の要旨

CMOS デバイスにおけるゲート酸化膜の極薄化に伴い、Si(100)基板表面の初期酸化過程 (0 ~ 0.3 nm) の解明と制御は、工業的に年々重要度を高めている。一方、Si(110)面は、その高いホール移動度を利した p-MOS の高速化、あるいはマルチゲートデバイスへの応用から次世代デバイスでの利用が期待されており、同表面の初期酸化過程の解明が強く望まれている。本研究は、Si(100) および(110)面の初期酸化過程を理論的および実験的に詳細に調べたもので、全 6 章よりなる。

第 1 章は序論である。

第 2 章では、Si(100)-2×1 表面の酸化ダイナミクスをカイネティックモンテカルロ (KMC) 計算を用いてシミュレートした結果について述べている。同表面の酸化ダイナミクスを広範囲に記述するものとして既に自己触媒反応 (ACR) モデルが知られているが、KMC 計算の結果、ACR モデルが酸化物の核形成・成長・合体からなる 2 次元成長を有効的に内包することを明らかにしている。さらに ACR モデルパラメータから KMC 計算パラメータを抽出するアルゴリズムを確立し、光電子分光から実験的に求められる酸素被覆率の時間発展から表面モフォロジーの時間発展を議論する方法論を確立した。これはナノパターンのボトムアップ形成に繋がる成果であり、その工学的意味は非常に大きい。

第 3 章では、第 2 章で展開した KMC 計算結果を実験的に検証すべく行った Si(100)-2×1 表面初期酸化過程の走査トンネル顕微鏡 (STM) 観察について述べている。第 2 章の KMC 計算から示唆された酸化物アイランドの 2 次元成長を STM 観察することに成功し、とくに酸化のごく初期段階において、偶数個の酸素原子からなる酸化物核が支配的であることを初めて見出している。これは 2 次元アイランド成長におけるキンクの役割を強く示唆するものであり、表面科学的にきわめて重要な知見として高く評価される。

第 4 章では、Si(110)-16×2 表面の初期酸化過程をリアルタイム放射光光電子分光によって測定した結果について述べている。Si(110)表面の酸化過程のごく初期において、Si(100)面に比べ、きわめて急速に酸化が生じる急速初期酸化現象が存在することを見出している。同現象は、Si(110)表面酸化プロセスの制御に欠くことのできない知見であり、その工学的意味は大きい。

第 5 章では、第 4 章で見出した急速初期酸化現象の微視的基礎を明らかにするため行った STM 観察について述べている。その結果、急速初期酸化現象は、Si(110)-16×2 表面に存在するペンタゴンペアへ酸素が優先吸着することに起因することを初めて明らかにしている。また、4 種類の酸化状態が存在することを明らかにし、光電子分光結果との比較から、その構造提案を行っている。これらは工学的にも、表面科学的にも、重要な結果である。

第 6 章は結論である。

以上要するに本論文は、Si(100)面と Si(110)面の極薄酸化膜形成過程の解明に関して行われた理論的、実験的研究の成果をまとめたもので、半導体工学に寄与するところが少なくない。

よって、本論文は博士 (工学) の学位論文として合格と認める。